

PCT/JP 2004/015877  
20.10.2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

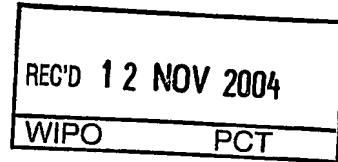
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 4 年 7 月 1 4 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 2 0 7 2 7 9

[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 4 - 2 0 7 2 7 9 ]

出 願 人  
Applicant(s): 花王株式会社

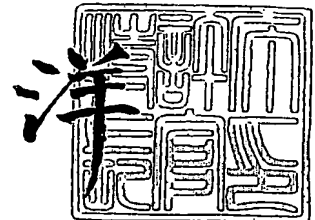


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 9 月 2 7 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 8 6 3 7 5

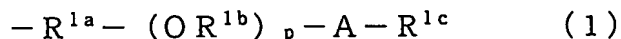
【書類名】 特許願  
【整理番号】 P04-042400  
【提出日】 平成16年 7月14日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C11D 1/65  
【発明者】  
    【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内  
    【氏名】 永井 智  
【発明者】  
    【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内  
    【氏名】 高野 勝幸  
【発明者】  
    【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内  
    【氏名】 鈴木 政宏  
【発明者】  
    【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内  
    【氏名】 伴 武  
【発明者】  
    【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内  
    【氏名】 横須賀 道夫  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000000918  
    【氏名又は名称】 花王株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100087642  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 古谷 聡  
    【電話番号】 03(3663)7808  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100076680  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 溝部 孝彦  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100091845  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 持田 信二  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100098408  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 義経 和昌  
【先の出願に基づく優先権主張】  
    【出願番号】 特願2003-361994  
    【出願日】 平成15年10月22日  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 200747  
    【納付金額】 16,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9812859  
【包括委任状番号】 0007905

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

セルロース、澱粉、及びこれらの誘導体であって、ヒドロキシ基又はカルボキシ基を有する構成単位を有する誘導体から選ばれる高分子化合物のヒドロキシ基又はカルボキシ基の水素原子の少なくとも一部を、下記一般式(1)で示される基で置換した水溶性高分子化合物、及び水を含むアレルゲン低減化剤を空間に噴霧する、アレルゲン低減化方法。



[式中： $R^{1a}$ はヒドロキシ基又はオキシ基で置換されていてもよい炭素数1～6のアルキレン基であり、 $R^{1b}$ は炭素数1～6のアルキレン基であり、 $R^{1c}$ はヒドロキシ基で置換されていてもよい炭素数4～30のアルキル基又はヒドロキシ基で置換されていてもよい炭素数1～5のスルホアルキル基である。Aは $-O-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COO-$ から選ばれる基であり、pは0～50（平均付加モル数）であり、p個の $(OR^{1b})$ は同一でも異なってもよい。]

## 【書類名】明細書

## 【発明の名称】アレルゲン低減化方法

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、住居内空間に浮遊するアレルゲン又はその前駆物質を容易に除去する方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、ハウスダストに起因するアレルギー疾患が増加する傾向にあり、社会的問題となっている。アレルギーの原因となるハウスダストとしては、花粉、黴の胞子、及びダニの死骸や糞を代表例として挙げることができるが、これらは数 $\mu\text{m}$ ～数十 $\mu\text{m}$ 程度の非常に微細な物質であるため、人間が歩行する程度の簡単な活動でさえも容易に舞い上がり住居内空間を汚染する。このような空間に舞い上がり浮遊したハウスダストは一般の掃除行動では全く除去することができないことから、空間に浮遊するハウスダストを効果的に除去する方法が熱望されている。

## 【0003】

特許文献1にはカチオン界面活性剤を含む組成物を空間に噴霧するアレルゲン除去剤が開示されている。特許文献2にはアレルゲンを不活性化及び／又は除去する空間噴霧型のハウスダスト処理剤が開示されている。特許文献3にはポリビニルアルコールを含有する溶液を空間に噴霧するハウスダスト処理剤が開示されている。特許文献4には家庭環境中における浮遊粒子状物質を除去する方法が開示されている。また、特許文献5には、ダストコントロールテストにより繊維に残留するダストの量が30%以上であり、且つ摩擦率解析法によるMIU値が3.0以下のアレルゲン無害化組成物が記載されており、具体的な化合物として高分子重合体が記載されている。特許文献6には、ヒドロキシプロピルセルロースなどの水溶性の多糖類を用いて表面にアレルゲンを安定化するように、小さいダニアレルゲンを接着して、アレルゲンをコントロールする技術が記載されている。また特許文献7には、水溶性多糖ポリマー主鎖と疎水性部分を含む疎水性改質水溶性多糖ポリマーを含むビヒクル系と家事用成分を含有する家庭用配合物が記載されている。

【特許文献1】特開2000-264837号公報

【特許文献2】特開2002-128659

【特許文献3】特開2002-128680号公報

【特許文献4】特表2000-504621号公報

【特許文献5】国際公開第02/28179号パンフレット

【特許文献6】英国特許第GB2300122号明細書

【特許文献7】特表2002-508438号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

しかしながら、上記文献に記載された手段によってもアレルゲン物質の不活化や除去は十分に行うことができなかった。

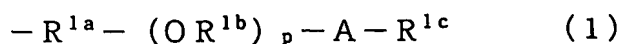
## 【0005】

本発明の課題は、アレルゲンやその前駆物質を効果的に不活化、除去できる剤及び方法を提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

本発明は、セルロース、澱粉、及びこれらの誘導体であって、ヒドロキシ基又はカルボキシ基を有する構成単位を有する誘導体から選ばれる高分子化合物のヒドロキシ基又はカルボキシ基の水素原子の少なくとも一部を、下記一般式(1)で示される基で置換した水溶性高分子化合物、及び水を含むアレルゲン低減化剤を空間に噴霧する、アレルゲン低減化方法に関する。



〔式中： $R^{1a}$ はヒドロキシ基又はオキシ基で置換されていてもよい炭素数1～6のアルキレン基であり、 $R^{1b}$ は炭素数1～6のアルキレン基であり、 $R^{1c}$ はヒドロキシ基で置換されていてもよい炭素数4～30のアルキル基又はヒドロキシ基で置換されていてもよい炭素数1～5のスルホアルキル基である。Aは $-O-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COO-$ から選ばれる基であり、pは0～50（平均付加モル数）であり、p個の $(OR^{1b})$ は同一でも異なっているもよい。〕

#### 【発明の効果】

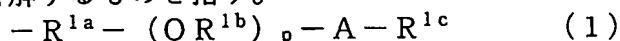
##### 【0007】

本発明によれば、空間のアレルゲンを低減化すること、特に効率よくアレルゲンを除去することができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

##### 【0008】

本発明に係わるアレルゲン低減化剤は、ヒドロキシ基又はカルボキシ基を有する構成単位を有するものであり、特にこれら構成単位を主鎖として構成されている、セルロース、澱粉、及びこれらの誘導体であってヒドロキシ基又はカルボキシ基を有する構成単位を有する誘導体のヒドロキシ基又はカルボキシ基の水素原子の一部又はすべてが、下記一般式(1)で示される基で置換された水溶性高分子化合物〔以下(a)成分という〕を含有する。本発明において水溶性高分子化合物の水溶性とは、20℃の水に少なくとも1質量%以上溶解するものを指す。



〔式中： $R^{1a}$ はヒドロキシ基又はオキシ基で置換されていてもよい炭素数1～6のアルキレン基であり、 $R^{1b}$ は炭素数1～6のアルキレン基であり、 $R^{1c}$ はヒドロキシ基で置換されていてもよい炭素数4～30のアルキル基又はヒドロキシ基で置換されていてもよい炭素数1～5のスルホアルキル基である。Aは $-O-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COO-$ から選ばれる基であり、pは0～50（平均付加モル数）であり、p個の $(OR^{1b})$ は同一でも異なっているもよい。〕

##### 【0009】

$R^{1a}$ は、好ましくはエチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、2-ヒドロキシトリメチレン基、1-ヒドロキシトリメチレン基、1-オキシエチレン基、1-オキシトリメチレン基、1-メチル-2-オキシエチレン基であり、特に2-ヒドロキシトリメチレン基、1-ヒドロキシトリメチレン基が好ましい。 $R^{1b}$ は、好ましくはエチレン基、プロピレン基であり、 $R^{1c}$ は、好ましくはヒドロキシ基で置換されていてもよい炭素数5～25、更に6～20のアルキル基であるか、又は2-スルホエチル基、3-スルホプロピル基、3-スルホ-2-ヒドロキシプロピル基、2-スルホ-1-(ヒドロキシメチル)エチル基である。Aは、好ましくは $-O-$ であり、pは好ましくは0～40、より好ましくは0～30、さらに好ましくは0～20、特に好ましくは10～20の数（平均付加モル数）である。

##### 【0010】

セルロース誘導体としては、ヒドロキシアルキル（炭素数1～3）セルロース及びアルキル（炭素数1～3）セルロースを選択することができ、澱粉誘導体としてはヒドロキシアルキル（炭素数1～3）澱粉、アルキル（炭素数1～3）澱粉、カルボキシメチル化澱粉を選択することができる。本発明では特にヒドロキシアルキル（炭素数1～3）セルロース及びアルキル（炭素数1～3）セルロースを選択することが好適である。また、セルロース誘導体及び澱粉誘導体において、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、又はカルボキシメチル基の置換度は、構成単糖残基当たり0.01～3.5、更に0.1～3、更に1～3、特に1.5～2.8が好ましい。

##### 【0011】

本発明の(a)成分は、上記セルロース、澱粉、及びこれらの誘導体等の水酸基又はカルボキシ基の水素原子の一部又は全部を、一般式(1)の置換基で置換した高分子化合物

であり、該置換基(1)の置換度は、水酸基又はカルボキシ基を含む単量体単位残基当たり(例えば、構成単糖残基当たり)、0.0001~1、更に0.0005~0.5、更に0.001~0.1、特に0.001~0.05が好ましい。また、一般式(1)において $R^{1c}$ がスルホアルキル基の場合にはスルホアルキル基の置換度は、水酸基又はカルボキシ基を含む単量体単位残基当たり(例えば、構成単糖残基当たり)、0~1、更に0~0.8、特に0~0.5が好ましい。

#### 【0012】

(a)成分の重量平均分子量は、好ましくは1万~200万、より好ましくは5万~150万、特に好ましくは10万~60万である。なお、重量平均分子量はパルスアンペロメトリック検出器付き高性能陰イオン交換クロマトグラフィー(HPAEC)やキャピラリー電気泳動法により求めることができる。

#### 【0013】

本発明の(a)成分のあるものは、WO00/73351号公報記載の方法でセルロース誘導体又は澱粉誘導体と $R^{1d}-(OR^{1b})_p-A-R^{1c}$  [ $R^{1d}$ は炭素数3~6のエポキシ化アルキル基、又はヒドロキシ基で置換していてもよい炭素数1~6のハロゲン化アルキル基、又はカルボキシ基若しくは炭素数2~6のカルボキシアルキル基若しくはそれらの誘導体を示し、 $R^{1b}$ 、p、A、 $R^{1c}$ は前記と同一の意味である。]で示される化合物と反応させ、所望により通常のスルホン化剤でスルホン化することで得られる。

#### 【0014】

本発明の(a)成分は、水溶性高分子化合物でありながら部分的に $R^{1c}$ として疎水性基を有する。一方アレルゲン、特にダニアレルゲンは、水溶性である。本発明の(a)成分を水に溶解させた水性組成物として用いることで、該水性組成物と接触し溶解したアレルゲンは、溶液中の(a)成分の疎水性基によって包括されたような構造をとるものと推測される。この結果、アレルゲンが高分子化合物に被覆されたような状態になり、アレルギーを発現し難くなり、これがアレルゲンの低減として捉えられるものと考えている。

#### 【0015】

本発明に係るアレルゲン低減化剤は、(a)成分を0.005~10質量%、更に0.01~5質量%、特に0.05~1質量%含有することが好ましい。

#### 【0016】

なお、本発明に係るアレルゲン低減化剤は、本発明の効果を損なわない限り(a)成分以外的高分子化合物を含有することもでき、特に、ヒドロキシ基又はカルボキシ基を有する構成単位を有する高分子化合物のヒドロキシ基又はカルボキシ基の水素原子の少なくとも一部を、前記一般式(1)で示される基で置換した水溶性高分子化合物を使用することができる。

#### 【0017】

本発明に係るアレルゲン低減化剤には、下記任意成分の他に残部として水〔以下(b)成分とする〕を含有する。水はなるべく純水に近い方が好ましいが、配合成分に影響しない程度、又は不純物としてアレルゲンとなり得る化合物を実質的に含まないグレードのものをを用いればよい。具体的には、塩素などで殺菌した殺菌水や微量に存在するカルシウムなどの金属成分を除去したイオン交換水等を用いることができる。

#### 【0018】

(b)成分は(a)成分等の溶媒であり、残部として配合されるが、空間噴霧する場合は(噴射剤を除いて)60質量%以上、更には80質量%以上、特に90質量%以上配合されることが好ましく、上限は99.995質量%以下が好ましい。

#### 【0019】

本発明に係るアレルゲン低減化剤は、空間に噴霧した液滴の乾燥を速める目的、及び(a)成分のアレルゲン低減化剤中での安定性を高める目的から、水溶性有機溶剤〔以下(c)成分という〕を含有することが好ましく、特に水と共沸混合物を形成し、1013.25hPa(760mmHg)における水との共沸温度が100℃未満になる水溶性有機溶剤が好ましく、中でも化学便覧基礎編 改訂4版 日本化学会編 丸善(株) II-1

47頁 表8・43に記載の水と共沸混合物を形成する化合物のうち、共沸温度が100℃未満、好ましくは60～90℃の化合物を用いることが好ましい。(c)成分の好ましい具体例としてはエタノール、シクロヘキサン、2-ブタノール、シクロヘキサノール、シクロヘキサノン、シクロヘキサン、トルエン、1-ブタノール、2-ブタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ヘキサノール、ヘキサン、1-ヘプタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノールを挙げることができ、炭素数2～7のアルコール化合物が好ましい。特にエタノール、1-プロパノール、2-プロパノールがアレルゲン除去効果の点から最も好ましい。

#### 【0020】

(c)成分の含有量は、本発明に係るアレルゲン低減化剤中、0～50質量%、更に0.5～20質量%、特に1～18質量%が好ましい。空間のアレルゲンを除去する方法としては、噴霧して用いる場合、(c)成分は、本発明に係るアレルゲン低減化剤中、5質量%以上、更に8～20質量%配合することが好ましい。

#### 【0021】

本発明では、節足動物に対する忌避剤〔以下(d)成分という〕を含有することが好ましく、(d)成分を含有する本発明に係るアレルゲン低減化剤を継続的に使用することにより、ダニ等の節足動物を忌避し、節足動物由来のアレルゲン物質の絶対量を低減化することができる。ここで本発明の節足動物忌避剤とは、コナヒョウヒダニに忌避効果を有する物質と定義し、下記の進入阻止法によるコナヒョウヒダニの忌避率が50%以上の物質である。

#### 【0022】

忌避率測定法(進入阻止法)

試験培地；粘着シート板に9cmのシャーレを固定し、その中にコナヒョウヒダニを培地とともに約10,000頭放つ。次いでシャーレ内に直径4cmのシャーレを中央部に置き、濾紙を同径に切り、底部に敷き、試験物質10質量%エタノール溶液0.5mlを濾紙に染み込ませる。その濾紙の中央部にマウス用粉末飼料と乾燥酵母を混合した飼料500mgを置く。

比較培地；同じ粘着シート板に別の9cmのシャーレを固定し、試験培地において濾紙に染み込ませる溶液をエタノールのみにした以外は同様の方法で比較培地を調製する。

#### 【0023】

これらを25℃、75%RHの条件下に移し、48時間後に中央部の飼料内に侵入したダニ数をカウントし、試験培地と比較培地との差から下式により忌避率(%)を算出する。ダニ数のカウントは実体顕微鏡下で測定する。

忌避率(%) = (1 - 試験培地のダニ侵入数 / 比較培地のダニ侵入数) × 100

#### 【0024】

本発明の(d)成分として好ましい化合物は、安全性の点から、天然素材から得られた抽出物、天然素材抽出物中に存在する化合物を天然素材から単離して得られた化合物、あるいは天然素材抽出物中に存在する化合物を合成して得られた化合物、及びこれらの混合物が好ましく、具体的には下記の化合物が好適である。

#### 【0025】

(d-1)：テトラヒドロリナロール(Tetrahydrolinalool)、ボルニルアセテート(Bornyl Acetate)、ミルセニルアセテート(Myrcenyl Acetate)、セドリルアセテート(Cedryl Acetate)、ラベンダリーアセテート(Lavandulyl Acetate)、シトロネリルイソブチレート(Citronellyl Isobutyrate)、テルピニルプロピオネート(Terpinyl Propionate)、リナリルホルメート(Linalyl Formate)、シトロネリルチグレート(Citronellyl Tiglate)、ノピルアセテート(Nopyl Acetate)、ベチベリルアセテート(Vetiveryl Acetate)、リラル(Lyrall)、シトロネリルオキシアセトアルデヒド(Citronellyloxyacetaldehyde)、2, 6, 1



0-トリメチル-9-ウンデカナール (2, 6, 10-Trimethyl-9-Undecanal)、 $\alpha$ -ヨノン ( $\alpha$ -Ionone)、 $\beta$ -ヨノン ( $\beta$ -Ionone)、アイロン (Irone)、 $\alpha$ -ダマスコン ( $\alpha$ -Damascone)、 $\beta$ -ダマスコン ( $\beta$ -Damascone)、ヌートカトン (Nootkatone)、セドリルメチルエーテル (Cedryl Methyl Ether)、イソメントン (Isomenthone)、シトロネラル、リナロール、シトロネロール、シトラール、L-メントール、p-メンタン、 $\alpha$ -ピネン、 $\beta$ -ピネン、d-リモネン、ゲラニオール、 $\alpha$ -テルピネオール、 $\beta$ -テルピネオール、 $\gamma$ -テルピネオール、1, 8-シネオール、p-メンタン-8-エン-1, 2-ジオール、オイゲノール、ベンジルホーメイト、ベンジルアセテート、ベンジルプロピオネート、ベンジルブチレート、ベンジルバレレート、ベンジルカプロエート、ベンジルフェニルケトン、ベンゾフェノン、リナロール、 $\alpha$ -ヘキシルケイ皮アルデヒド、コニフェリルアルデヒド、ジャスモン、ジヒドロジャスモン、ジャスモン酸メチル、ジヒドロジャスモン酸メチルから選ばれる合成又は単離香料の単独又は2種以上の混合物

(d-2) : レモングラス油、ラベンダー油、オレンジ油ベチバー油、パチヨウリ油、カンガ油、クローブ油、カジェプット油、シトロネラ油、ナツメグ油、ペッパー油、サンダルウッド油、バルク油、ガージン油、ジンジャー油、カンポー油、キュウベブユ油、レモングラス油、コーンミント油、アニス油、ラング油、シナモン油、メース油、パロマローサ油、フェネル油、カラムス油、タイムス油、ニーム油、シナモンリーフ油、セダーウッド油から選ばれる植物精油の単独又は2種以上の混合物

(d-3) : ヒノキチオール及び/又はヒノキチオール誘導体

(d-4) : 柿の葉、ヤツデ、ヨモギ、セロリ、及びどくだみをアルコールにより抽出した植物抽出エキス

#### 【0026】

本発明では (d-1) 及び (d-2) のものが特に好ましく、(d-1) の化合物としてジャスモン、ジヒドロジャスモン、ジャスモン酸メチル、ジヒドロジャスモン酸メチルが特に好ましく、(d-2) の植物精油としては、カラムス油、シナモンリーフ油、クローブ油、レモングラス油、セダーウッド油が特に好ましい。

#### 【0027】

本発明に係るアレルゲン低減化剤は、(d) 成分を好ましくは0.001~2質量%、より好ましくは0.005~1質量%、特に好ましくは0.01~0.5質量%含有する。なお (d) 成分以外に香料成分を配合する場合は、(d) 成分との合計で2質量%以下、更には1質量%以下、特に0.5質量%以下が好ましい。

#### 【0028】

本発明では殺菌剤〔以下 (e) 成分という〕を含有することが好ましく、アレルゲン物質として知られている空気中に浮遊するカビの孢子等に付着し、カビ等の繁殖を抑制し、菌に由来するのアレルゲン物質の絶対量を低減化することができる。

#### 【0029】

本発明の (e) 成分の抗菌性化合物は、木綿金巾#2003に該化合物1質量%を均一に付着させた布を用い JIS L 1902「繊維製品の抗菌性試験法」の方法で抗菌性試験を行い阻止帯が見られる化合物である。このような化合物としては「香粧品、医薬品防腐・殺菌剤の科学」(吉村孝一、滝川博文著、フレグランスジャーナル社、1990年4月10日発行)の501頁~564頁に記載されているものから選択することができる。

#### 【0030】

本発明の (e) 成分としては、特に下記 (I) ~ (IV) の抗菌性化合物が好ましい。

#### 【0031】

(I) 20℃における水への溶解度が1g/100g以下、好ましくは0.5g/100g以下、分子量が100~420、好ましくは150~410、融点が40℃以上で、4級アンモニウム基を含有しない抗菌性化合物(但し、有機過酸又は有機過酸化物は除く。)

(II) 0℃における水への溶解度が2 g/100 g以上、好ましくは5 g/100 g以上の、炭素数8～16のアルキル基を少なくとも1つ有する水溶性4級アンモニウム型抗菌性化合物

(III) 2-(4-チオシアノメチルチオ)ベンズイミダゾール、ポリリジン、ポリヘキサメチレンピグアニリド及びグルクロン酸クロルヘキシジンから選ばれる一種以上の抗菌性化合物

(IV) 20℃における水への溶解度が1 g/100 gを超える銀、銅、亜鉛から選ばれる金属の塩

#### 【0032】

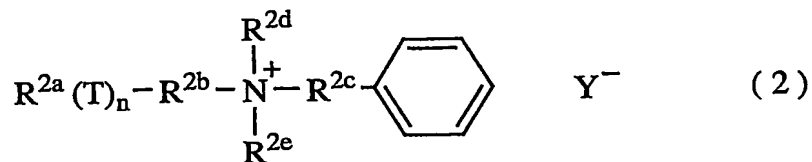
(I) の性質を満たす化合物として好ましいものはトリクロサン、ビス-(2-ピリジルチオ-1-オキシド)亜鉛、2, 4, 5, 6-テトラクロロイソフタロニトリル、トリクロロカルバニリド、8-オキシキノリン、デヒドロ酢酸、安息香酸エステル類、クロロクレゾール類、クロロチモール、クロロフェン、ジクロロフェン、プロモクロロフェン、ヘキサクロロフェンから選ばれる1種以上である。特にトリクロサンが本発明の課題に対して優れた効果を有するため好ましい。また、特開平11-189975号に記載されているトリクロサン類自体も良好であり、具体的にはジクロロヒドロキシジフェニリエーテル、モノクロロヒドロキシジフェニルエーテルが好ましい。

#### 【0033】

(II) の化合物としては下記一般式(2)又は(3)の4級アンモニウム化合物を使用することも好ましい。

#### 【0034】

##### 【化1】



#### 【0035】

〔式中、 $\text{R}^{2a}$ 、 $\text{R}^{3a}$ は、それぞれ、炭素数5～16、好ましくは7～16のアルキル基又はアルケニル基、好ましくはアルキル基であり、 $\text{R}^{2d}$ 、 $\text{R}^{2e}$ は、それぞれ、炭素数1～3のアルキル基又はヒドロキシアルキル基である。Tは $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、又は

#### 【0036】

##### 【化2】



#### 【0037】

である。 $n$ は0又は1である。 $\text{R}^{2b}$ 、 $\text{R}^{2c}$ は、それぞれ炭素数1～6のアルキレン基又は $-(\text{O}-\text{R}^{2f})_m-$ である。ここで $\text{R}^{2f}$ はエチレン基もしくはプロピレン基、好ましくはエチレン基であり、 $m$ は1～10、好ましくは1～5の数である。さらに $\text{Y}^-$ は陰イオン基

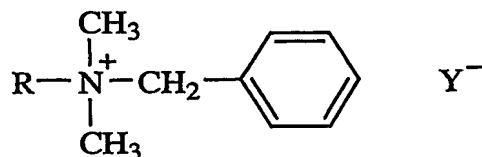
、好ましくはハロゲンイオン、炭素数1～3のアルキル硫酸イオンである。]

【0038】

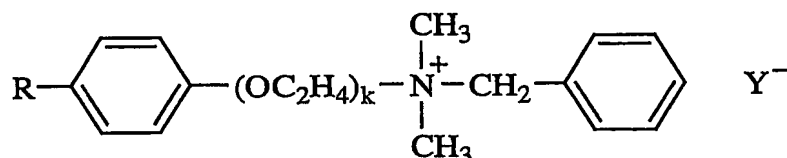
最も好ましい4級アンモニウム化合物としては下記のことを挙げることもできる。なお、式中のY<sup>-</sup>は前記と同様の意味である。

【0039】

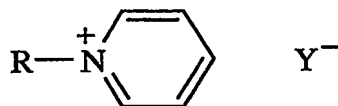
【化3】



[式中、Rは炭素数8～16のアルキル基である。]



[式中、Rは分岐していてもよい炭素数6～10のアルキル基、  
kは1～5の数である。]



[式中、Rは炭素数8～18のアルキル基である。]

【0040】

(III)の化合物としては特にポリリジンが好適である。

【0041】

(IV)の化合物としては、化学便覧基礎編(改定3版)、II-166頁～II-177、表8.42に記載の銀、銅、亜鉛を含有する化合物の中で20℃における水への溶解度が1g/100gを超える化合物を選ぶことができる。本発明ではこれらの中でも亜鉛塩が好ましく、特に硫酸亜鉛、塩化亜鉛、酢酸亜鉛から選ばれる化合物が好適である。

【0042】

本発明の(e)成分としては、トリクロサン、一般式(2)の化合物、ポリリジン、及び硫酸亜鉛、塩化亜鉛、酢酸亜鉛から選ばれる1種以上が、アレルギーの低減化に好ましい効果を有することから、最も好ましい。

【0043】

(e)成分の含有量は、本発明に係るアレルギー低減化剤中、5質量%以下、更に0.001～3質量%以下、特に0.005～2質量%が好ましい。

【0044】

本発明に係るアレルギー低減化剤は上記(a)成分及び所望により(c)～(e)成分を(b)成分の水に溶解させた水溶液(分散する成分が存在していてもよい)の形態である。また、本発明に係るアレルギー低減化剤の20℃におけるpHは、安全性や基剤損傷

性の点から、好ましくは5.5～8.5、より好ましくは6.5～8.0である。pH調整剤としては、塩酸や硫酸などの無機酸や、クエン酸、コハク酸、リンゴ酸、フマル酸、酒石酸、マロン酸、マレイン酸などの有機酸などの酸剤や、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の炭酸塩、アンモニアやその誘導体、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、アミノメチルプロパノール、アミノメチルエタノールなどのアミン化合物などのアルカリ剤を、単独もしくは複合して用いることが好ましい。なお本発明では(a)成分以外の乾燥することで固体化する物質、且つ30℃以下で固体状態である物質のうち粘着性やフィルム形成性のないものは乾燥時にアレルゲンを凝集し固化する性質を示すことから、物理的なアレルゲン除去性を向上させる目的で併用することが好ましい。アレルゲン無害化の観点において、これら固体化物質は0.01質量%未満であってもアレルゲン低減化効果を得ることができる。空間のアレルゲンに対しては、固体化物質は少な目とするのが良く、アレルゲン低減化剤中、1質量%以下、さらには0.1質量%以下、特には0.05質量%以下に設計配合することが好ましく、従って前記pH調整剤も、この点を考慮して濃度を調整して用いられる。また、本発明に係るアレルゲン低減化剤中のJISK0067に記載の乾燥減量(大気圧下で加熱乾燥する方法、105℃/2時間)が95%以上、更に98%以上、更に99%以上、特に99.5%以上であることが好ましい。

#### 【0045】

本発明に係るアレルゲン低減化剤には、上記(a)成分～(e)成分の他に、アルキルグリコシドなどの(e)成分以外の界面活性剤、クエン酸などのキレート剤、ジエチレングリコールモノブチルエーテルなどのグリコール類などの水溶性溶剤、キサントガムなどの増粘剤、防カビ/防腐剤、(c)成分以外の香料、を配合することができるが、その使用はアレルゲン低減化剤の安定性や物性を考慮する一方で、アレルギー性にも十分な配慮が望まれる。(a)～(e)成分以外の成分の合計の配合量は、好ましくは2質量%以下、より好ましくは1.5質量%以下、最も好ましくは1質量%以下である。

#### 【0046】

本発明に係るアレルゲン低減化剤の1つの使用形態として、スプレーデバイスを備えた容器に該アレルゲン低減化剤を充填してなるスプレー容器入りアレルゲン低減化剤が挙げられる。

#### 【0047】

前記スプレー容器入りアレルゲン低減化剤は、アレルゲンが舞っている空中に噴霧することでアレルゲンを無害化させる方法に用いられる。

#### 【0048】

該スプレー容器から、アレルゲン低減化剤を空間に噴霧することで、浮遊するアレルゲン又はアレルゲン前駆物質に接触させる。アレルゲン物質は水溶性の化合物が多く、アレルゲン低減化剤の液滴に溶解し、(a)成分と接触する。本発明の(a)成分は上記凝集/沈降の作用に加えて、アレルゲンそのものを不活性化する効果を有するものであり、沈降後においても、アレルゲンと人体との接触を妨げ、効果的にアレルゲン及びその前駆物質を除去することが可能になる。

#### 【0049】

スプレーデバイスとしては、エアゾールなどの噴射剤を用いた噴霧方法も可能であるが、本発明ではトリガー式噴霧器を用いることが好適である。トリガー式噴霧器としては1回のストロークで0.1g～2.0g、好ましくは0.2～1.5g、さらに好ましくは0.3g～1.0g噴出するものが良好である。本発明で使用するトリガー式スプレー容器として特に好ましいものは、実開平4-37554号公報に開示されているような蓄圧式トリガーが、噴霧の均一性の点で特に良好である。

#### 【0050】

噴霧特性としては、特に地面に垂直に置いた対象物に15cm離れた場所からスプレーしたときの液のかかる面積が100～800cm<sup>2</sup>、更に150～600cm<sup>2</sup>になるトリガー式噴霧器が好ましい。また、本発明では(a)成分を空間1m<sup>3</sup>当たり好ましくは1

0~4000mg、より好ましくは50~4000mgになるように均一にスプレーすることで、より高いアレルゲン除去効果を得ることができる。なお空間噴霧に使用する場合は、液滴が小さくなるように噴霧時に泡立たないものが用いられる。そのためには起泡性を示す界面活性剤の配合は実質的に避けた方がよい。

#### 【実施例】

##### 【0051】

#### <実施例1>

床面積7.4m<sup>2</sup>、高さ2.3mの空間(容積17m<sup>3</sup>、温度23℃)を密閉し、実際の家庭で2年間使用された綿わた敷き布団に布団たたきを用いて10秒間の衝撃を与え、空間内で発塵させ、ダストを舞わせた。次いで表1のアレルゲン低減化剤を、床から1.7mの高さより45°斜め上方の空間にトリガー式スプレー(花王(株)製、アレルクリン清潔スプレーふとん用に付属のトリガー)を用いて17g噴霧した。

##### 【0052】

スプレーしてから30分後に、ガラス繊維フィルター(柴田科学(株)、GB-100R-110A)を装着したハイボリウムエアサンプラー(柴田科学(株)、HV-500F)を500L/minの条件で床面に60分間運転し、フィルター上にダストを捕集した。ダストを捕集したガラス繊維フィルターをPBS(リン酸バッファー液:pH 7.4±0.1、KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、NaCl、Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>・7H<sub>2</sub>Oをそれぞれ0.144g/L、9.00g/L、0.795g/Lとなるように蒸留水に溶解したもの)にTween20 (SIGMA) を0.05質量%含有した溶液(以下T-PBSと呼ぶ) 1cc以下中で十分に揉み、ダスト中のアレルゲンを抽出し、下記サンドイッチELISA法を用いて発色させた。

##### 【0053】

スプレーを噴霧しない場合の発色と、スプレーを噴霧した場合のD発色を比較し、スプレーによるアレルゲンの低減効果を評価した。

##### 【0054】

スプレーを噴霧しない場合及び表1のアレルゲン低減化剤についての試験を順次行い、適宜順番を入れ替えながらこれを4回繰り返し、得られた4回分のアレルゲン低減効果を比較したところ、表1の配合例のアレルゲン低減化剤ではすべて優れたアレルゲン低減効果が得られた。また、別に実施した水だけを噴霧した場合の試験結果に比べても優れていた。

##### 【0055】

#### <サンドイッチELISA法>

1. モノクローナル抗体15E11(生化学工業(株))をPBS(リン酸バッファー液:pH 7.4±0.1、KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、NaCl、Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>・7H<sub>2</sub>Oをそれぞれ0.144g/L、9.00g/L、0.795g/Lとなるように蒸留水に溶解したもの)で2μg/mlの濃度に希釈しマイクロプレート(住友ベークライトELISA PLATE H TYPE)の各ウェルに50μlずつ分注し、室温で2時間静置する。
2. プレートをPBSで3回洗浄する。
3. 1%BSA(SIGMA)を含むPBS(大日本製薬 ブロックエース)を各ウェルに200μlずつ分注し室温で1時間静置し、ブロッキングを行う。
4. T-PBS(Tween20(SIGMA)を0.05質量%含有するPBS)で3回洗浄する。
5. スタンダードとしてrDer f II(生化学工業(株))を0.3μg/mlから9管T-PBSで2<sup>n</sup>倍希釈し、各々50μlを各ウェルに分注し、さらに陰性対照としてrDer f IIの代わりにT-PBSを50μl加えたウェルを用意する。測定する試料はT-PBSで適宜希釈してから各ウェルに50μlずつ分注する。室温で2時間静置する。
6. プレートをT-PBSで3回洗浄する。
7. 至適濃度のHRP標識13A4(生化学工業(株))を各ウェルに50μl分注し室温で2時間静置する。
8. プレートをT-PBSで3回洗浄する。
9. ペルオキシダーゼ用発色キットT(住友ベークライト)を用いて発色を行う。まず発色剤10mLに基質液を0.1mL加えて混和して発色液とする。この発色液を各ウェルに100μlずつ分注し室温で発色させる。本法においては、黄色の発色が強いほど、液中のアレルゲ

ンが多かったことを意味する。

【0056】

【表1】

|           |           |                     |               | 配合例  |      |      |      |      |     |
|-----------|-----------|---------------------|---------------|------|------|------|------|------|-----|
|           |           |                     |               | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    |     |
| アレルゲン低減化剤 | 配合成分（質量％） | (a)                 | 化合物A1         | 0.1  | 0.1  | 0.1  |      |      |     |
|           |           |                     | 化合物A2         |      |      | 0.1  | 0.2  | 0.1  |     |
|           |           | 化合物B                |               |      |      |      |      |      | 0.1 |
|           |           | (b)                 | 水             | 残部   | 残部   | 残部   | 残部   | 残部   |     |
|           |           | (c)                 | エタノール         | 3.0  | 5.0  | 5.0  | 3.0  | 2.0  |     |
|           |           |                     | イソプロパノール      |      |      |      | 1.0  | 2.0  |     |
|           |           | (d)                 | ジヒドロシヤスモン     | 0.05 |      |      | 0.05 | 0.05 |     |
|           |           |                     | ジヒドロシヤスモン酸メチル |      | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 |     |
|           |           | (e)                 | 塩化ベンザルコニウム    | 0.01 |      |      | 0.01 |      |     |
|           |           |                     | ポリリジン         |      | 0.02 | 0.02 | 0.02 |      |     |
|           |           | 硫酸ナトリウム             |               |      |      |      | 0.2  | 0.2  | 0.2 |
|           |           | プロピレングリコールモノメチルエーテル |               |      |      |      | 1.0  | 1.0  | 1.0 |
|           |           | 合計                  |               |      | 100  | 100  | 100  | 100  | 100 |
|           |           | pH(20℃)             |               |      | 7    | 7    | 7    | 7    | 7   |

【0057】

表中の化合物A1、A2、Bは、以下の合成例により得られたものである。なお、表中、pHはpH調整剤として硫酸とアミノメチルプロパノールを用いて調整した。

【0058】

<合成例1(化合物A1)>

重量平均分子量150万、ヒドロキシエチル基の置換度が1.8のヒドロキシエチルセルロース(HEC-QP100MH、ユニオンカーバイド社製)80g、80%イソプロピルアルコール(IPA)水溶液640g及び48%水酸化ナトリウム水溶液5.34gを混合してスラリー液を調製し、窒素雰囲気下室温で30分間攪拌した。この溶液に次式

【0059】

【化4】



【0060】

で表されるポリオキシアルキレン化合物12.78gを加え、80℃で8時間反応させてポリオキシアルキレン化を行った。反応終了後、反応液を酢酸で中和し、反応生成物をろ

別した。反応生成物をイソプロピルアルコール500gで2回洗浄し、減圧下60℃で1昼夜乾燥し、化合物A1を72g得た。ポリオキシアルキレン基の置換度は0.004であった。

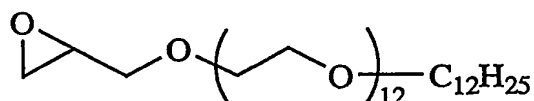
【0061】

<合成例2 (化合物A2)>

合成例1及びW000/73351号公報記載の方法に準じ、重量平均分子量20万、ヒドロキシエチル基の置換度が2.5のヒドロキシエチルセルロース(ハーキュレス社製)を用い、次式

【0062】

【化5】



【0063】

で表されるポリオキシアルキレン化合物を加え、ポリオキシアルキレン基の置換度は0.014である化合物A2を得た。

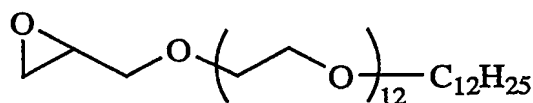
【0064】

<合成例3 (化合物B)>

平均重合度2000のポリビニルアルコール20g、ジメチルスルホキシド(DMSO) 200g、粒状NaOH 1.81gを混合し70℃で攪拌した。溶液が均一になった後、冷却した。室温にて次式

【0065】

【化6】

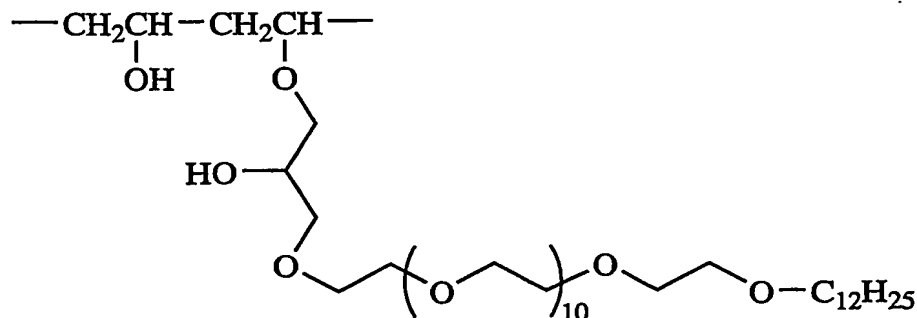


【0066】

で表される化合物1.87gを添加し、80℃で8時間熟成した。冷却後、酢酸2.59mLを添加し、中和した。反応終了物をIPA中に添加した。析出した白色固体を濾過し、得られた固体をIPAで洗浄(300mL×3)した。減圧乾燥の後、下記の構成単位を含む化合物Bを19.0g得た。

【0067】

【化7】



【0068】

得られた化合物Bのポリオキシアルキレン基を含む置換基の置換度は0.0033であった。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 アレルゲンやその前駆物質を効果的に不活化、除去できる手段を提供する。

【解決手段】 セルロース、澱粉、及びこれらの誘導体であって、ヒドロキシ基又はカルボキシ基を有する構成単位を有する誘導体から選ばれる高分子化合物のヒドロキシ基又はカルボキシ基の水素原子の少なくとも一部を、ポリエーテル基を含む特定の基で置換した水溶性高分子化合物、及び水を含むアレルゲン低減化剤を空間に噴霧する。

【選択図】 なし



## 認定・付加情報

|         |                  |
|---------|------------------|
| 特許出願の番号 | 特願 2004-207279   |
| 受付番号    | 50401190843      |
| 書類名     | 特許願              |
| 担当官     | 第六担当上席 0095      |
| 作成日     | 平成 16 年 7 月 20 日 |

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

## 【特許出願人】

|          |                             |
|----------|-----------------------------|
| 【識別番号】   | 000000918                   |
| 【住所又は居所】 | 東京都中央区日本橋茅場町 1 丁目 14 番 10 号 |
| 【氏名又は名称】 | 花王株式会社                      |

## 【代理人】

申請人

|          |  |
|----------|--|
| 【識別番号】   | 100087642                                |
| 【住所又は居所】 | 東京都中央区日本橋浜町 2 丁目 17 番 8 号 浜町<br>花長ビル 6 階 |
| 【氏名又は名称】 | 古谷 聡                                     |

## 【選任した代理人】

|          |  |
|----------|--|
| 【識別番号】   | 100076680                                |
| 【住所又は居所】 | 東京都中央区日本橋浜町 2 丁目 17 番 8 号 浜町<br>花長ビル 6 階 |
| 【氏名又は名称】 | 溝部 孝彦                                    |

## 【選任した代理人】

|          |  |
|----------|--|
| 【識別番号】   | 100091845                                |
| 【住所又は居所】 | 東京都中央区日本橋浜町 2 丁目 17 番 8 号 浜町<br>花長ビル 6 階 |
| 【氏名又は名称】 | 持田 信二                                    |

## 【選任した代理人】

|          |  |
|----------|--|
| 【識別番号】   | 100098408                                |
| 【住所又は居所】 | 東京都中央区日本橋浜町 2 丁目 17 番 8 号 浜町<br>花長ビル 6 階 |
| 【氏名又は名称】 | 義経 和昌                                    |

特願 2004-207279

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000000918]

1. 変更新月日

1990年 8月24日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

氏 名

花王株式会社